

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—80675

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 M 8/14  
8/02

識別記号

庁内整理番号

7268—5H

7268—5H

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月20日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 熔融炭酸塩型燃料電池用電解質板の製造法

⑮ 特 願 昭55—156498

⑯ 出 願 昭55(1980)11月6日

⑰ 発 明 者 岡部重

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 竹内将人

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 岡田秀夫

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 田村弘毅

㉑ 発 明 者 松田臣平

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

㉒ 発 明 者 飛田紘

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 熔融炭酸塩型燃料電池用電解質板  
の製造法

特許請求の範囲

1. 微粉状耐火性物質を主剤とし、これにアルカリ熔融炭酸塩を添加、混合、調湿し、顆粒した後、加圧成形し、成形体を乾燥後、減圧下で加熱焼結してなることを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池用電解質板の製造法。
2. 炭酸リチウムと炭酸カリウムをそれぞれ8対2ないし2対8の範囲で混合した前記アルカリ熔融炭酸塩を、アルミン酸リチウム、アルミナまたはジルコニアからなる前記微粉状耐火性物質100重量部に対して70～140重量部の範囲で混合する特許請求の範囲第1項記載の熔融炭酸塩型燃料電池用電解質板の製造法。
3. 特許請求の範囲第1項記載において、前記加熱焼結を150℃/hr以下の速度で昇温し、前記アルカリ熔融炭酸塩が軟化する付近の温度で1回保持後、再び昇温することにより、減圧

しないで行なうことを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池用電解質板の製造法。

4. 特許請求の範囲第3項において、前記加熱昇温速度を80℃/hr以下にし、前記アルカリ熔融炭酸塩が軟化する付近で、保持することなく焼結することを特徴とする熔融炭酸塩型燃料電池用電解質板の製造法。

発明の詳細な説明

本発明はイオン伝導性の熔融炭酸塩を電解質として含む燃料電池の製造法に係り、特にアルカリ炭酸塩電解質を保持してなる構造体（以下、電解質体と言う）の製造法に関する。

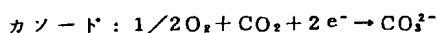
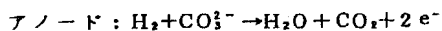
燃料電池は電解質体を介してその両側にアノード、カソードを配設した構造を有する。この基本単位を一般にセルと言う。セルのアノード側、カソード側にそれぞれ燃料及び酸化剤を供給することにより、化学反応を起し、これを直接電気エネルギーに変換する。一個のセルから得られる電圧には限度があり、高い電圧を得るためには多数のセルを積層し、電氣的に直列に接続して、所望の

電圧を得るようにする。

燃料電池における電気化学反応は電極と電解質と反応ガスとにより形成される三相界面において進行する。従つて、電気化学反応が容易に進行できる良好な三相界面の形成と、維持が要求される。このため電解質体や電極の改善に努力が払われる。

電解質体の製造法は、いかに効率的に発電するかと言う点で大きな影響力を持つている。

リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の炭酸塩は高温に加熱すると熔融してイオン伝導性が高くなるので、高温型(500~800℃)熔融炭酸塩型燃料電池が注目され、その開発が進められている。その電気化学的反応は次式のごとく進行し、イオン伝導は炭酸イオンによつて行われる。



電解質体には一般にマトリックス型とペースト型がある。マトリックス型電解質体は多孔質セラミック焼結体に電解質を含浸させたものであり、

できたとしても、燃料電池の運転、停止に伴う熱サイクルによつて該電解質体にクラックが生じ、燃料と酸化剤が直接接触(クロスオニバ)してしまい、電池出力の低下もしくは爆発の危険性を生じるといふ問題がある。

一方、ペースト型電解質体では耐火性物質とアルカリ炭酸塩の混合物を焼結させるため、焼結の過程で電解質体内部から炭酸ガスや水が抜け出すために、その内部に空洞が形成され易く、かつ表面層にもふくれによる突起が形成され、平滑性がそこなわれることが多い。また、電極との密着性は改善されるが、機械的強度の面で完全なものとは言えない。電解質体の内部は均質な多孔体でないものは特に長時間の運転により熔融炭酸塩で耐火性物質が侵蝕されて、電解質の保持能力が低下する場合が多く、かつ、熱サイクルによるクラックの発生を無くすることができない。

高い電池出力を効率よく得るためには電解質体の内部抵抗を極力小さくする必要があり、そのためには電解質の保持能力が高く、かつ薄板状の電

ペースト型電解質体はアルカリ炭酸塩と微粉状耐火性物質との混合物を成形した構造体である。

マトリックス型電解質体としては1200~1400℃で予備焼成したマグネシアを粉碎したのち、多孔度20~55%程度の焼結体を作り、これにアルカリ炭酸塩電解質を熔融状態で含浸する方法が一般的によく知られている。

また、ペースト型電解質体としてはアルカリ炭酸塩とマグネシア、アルミナ、ジルコニアなどの耐火性物質を混合、加熱処理した後、微粉砕し、これを加圧成形したものがよく知られている。

上述のごとき電解質体を用いて電池を構成した場合、マトリックス型電解質体ではマトリックスの焼結過程において起こる焼結体のそり、うねりを完全に抑えたものを製作することがなかなか難かしいため、該電解質体と電極との密着性は必ずしもよくなく、好ましい三相界面を形成し難い。また、該電解質体はアノード及びカソード両電極によりはさんで電池を構成する段階で応々にして破損することが多い。仮に電池を構成することが

電解質体を形成しても十分な機械的強度を有する電解質体が望まれる。

本発明の目的は優れた電解質の保持能力を有し、かつ機械的強度の大きい熔融炭酸塩型燃料電池用電解質体を提供するにある。

本発明は耐火性、耐酸化性である微粉状耐火性物質とりわけアルミナ、ジルコニアまたはアルミン酸リチウムを電解質の保持材に用い、これに熔融炭酸塩たとえば炭酸リチウム、炭酸カリウムなどを加え混合したものを成形し、減圧下で加熱処理するものである。

本発明によれば腐食性アルカリ炭酸塩との長時間の接触においても高強度の均質な電解質体を得ることができ、頻繁な熱サイクルを経てもクラックを発することがなく長期間安定に使用できる電解質体を得られる。さらに本発明の電解質体は減圧下で焼結させることを特長としていることにより、電解質体内部の空洞がほとんど皆無に近くなり、表面層の平滑性をそこなうことが無いため、電解質の保持能力が優れており、電解質の含有量

を高めることができる。従つて、機械的強度が増大し、電池を構成する際にも電極との密着性を著しく向上させることができ、良好な三相界面を形成して、効率的な電池出力を達成することができる。

アルミン酸リチウム、アルミナまたはジルコニア等の主剤に炭酸リチウムと炭酸カリウムを単に混合して成形体を作り、昇温加熱した場合は、成形体の表面層からの炭酸塩の熔融により内部に副生ガスや残存空気が封じ込められる状態になる。また、空洞を生じる原因になるし、表面層近傍の副生ガスは外部に排出され、表面層の平滑性をそこなり原因になる。本発明はこれらの点に着目して、電解質体の内部に空洞がなく、表面層が平滑で、かつ電解質の保持能力に優れ、機械的強度の大なる電解質体の製造法を提供するに至つた。

以下、本発明になる熔融炭酸塩型燃料電池の電解質体の製造法について具体的に説明する。

アルカリ炭酸塩の添加量は多い方が電解質体の内部抵抗を低くし、イオンの伝導性を良くする。

変化する。調湿の後、成形体の充填密度を増大させるため、及び成形時にラミネーションが発生しないよう、粉体粒子間に界在する空隙を減少させる目的で顆粒を実施する。顆粒は金型に混合粉を入れて電解質体の成形圧力より20～30%低い圧力で加圧し、これを粒砕し、20メッシュ以下の団粒状に整粒した。顆粒のための加圧圧力が電解質体の成形圧力よりも高いと、顆粒した団粒が電解質体を成形したとき、団粒間で境界を形成し、焼結したとき、団粒の結合状態に不均質を生じ、電解質体として長期間使用した場合、クラックの発生、及びガスのクロスオーバーの原因になる。

電解質体の成形は顆粒した原料を金型に入れ、圧力を1～3 ton/cm<sup>2</sup>の範囲で実施した。成形した電解質体はアルカリ炭酸塩が含まれているため、大気中に放置すると、大気中の水分を吸収して表面層がペースト状になる。このため50～80℃で充分な乾燥を行い、吸湿しないようにする。乾燥は定温電気恒温器を用いてもよいが、熱風循環乾燥または真空加熱乾燥の方法をとれば、脱

しかし、電解質体の機械的強度を保つため、及びアルカリ炭酸塩の保持性を保つためにも主剤となるアルミン酸リチウム、アルミナまたはジルコニアとの混合割合には限度がある。本発明では、アルミン酸リチウム、アルミナまたはジルコニアを100重量部に対して、炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合比を2対8ないし8対2にした粉末を70～250重量部とした。この原料をボールミルまたは播磨機で充分混合し、均質化した。前記主剤はあらかじめ平均粒径を5μm以下にしておけば、主剤とアルカリ炭酸塩との均質分散は更によくなる。

次に、主剤とアルカリ炭酸塩との混合粉を水を用いて調湿するが、水分量は原料粉の粒径に大きく影響される。原料粉の粒径が微細であるほど水分量は多量に要す。例えば原料粉の平均粒径が5μm以下の場合15～20重量%を必要とするし、5～15μm程度の平均粒径の場合5～10重量%の範囲である。また、水分量は吸水性が著しいアルカリ炭酸塩の混合量とその取扱いによつても

気焼結の前処理としての効果が大きい。

電解質体の加熱処理は、炉内を脱気できるチャンバーを備えた電気炉を用いた。加熱処理温度は500～700℃で実施されるが、アルカリ炭酸塩が溶ける近傍が最も適している。

昇温速度は200℃/hr以下で、昇温開始と同時にチャンバー内を脱気する。脱気は加熱処理が終了し、炉冷後、電解質体を炉外に取り出す直前まで続けるのが好ましいが、脱気ポンプの運転を停止しても炉内が減圧状態に維持できれば、途中で停止しても何んら支障はない。また、脱気はチャンバーの容積及び脱気ポンプの容量によつて異なるが、真空度は10～1×10<sup>-3</sup>Torrの範囲であればよい。脱気効果を高めるためには、昇温速度は150℃以下が好ましいが、前記の150～200℃/hrの昇温速度であれば良質の電解質体を得ることができる。

脱気を実施しなくとも、良質の電解質体を得る方法として、昇温速度を150℃/hr以下とし、アルカリ炭酸塩が軟化する直前の温度で30分以

上保持した後、再び500～700℃の焼結温度まで昇温すればよい。また昇温速度が80℃/hr以下であれば脱気または、アルカリ炭酸塩が軟化する直前の温度で保持しなくても前述の方法と同等の良質な電解質体を得ることができる。

以下、実施例について説明する。

#### 実施例1

平均粒径が5μm以下のアルミン酸リチウム( $\text{LiAlO}_2$ )100g、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )60g、炭酸カリウム( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )60gを擂潰機を用いて1時間混合した後、水30mlを加えてさらに10分混合した。この調湿粉末を直径65mmの金型に2分した量を入れ、圧力2.5 ton/cm<sup>2</sup>で約30秒間加圧した。加圧された成形体を崩して20メツシュから50メツシュに整粒する。50メツシュ以下になつた粉末は再度2.5 ton/cm<sup>2</sup>で加圧して、20メツシュから50メツシュに整粒した。次に、同じ直径65mmの金型に整粒粉を15g入れ、3 ton/cm<sup>2</sup>で約30秒間加圧した。約3mmの厚さに成形された電解質体はこの

20gを擂潰機を用いて1時間混合した後、水25mlを加え、さらに10分混合した。以下は前記の実施例1と同じ作業手順で整粒、成形、乾燥した電解質体を電気炉のチャンバー内に入れ、150℃/hrの昇温速度で加熱し、チャンバー内温度が450℃に達した時点で30分間保持し、ひき続いて700℃まで150℃/hrの速度で昇温、ここで再び1時間保持した。この後は電気炉の電源を開放してチャンバー内温度が100℃以下になるまで自然冷却させて、加熱焼結された電解質体を得られる。

#### 実施例3～5

各々が主剤であるアルミン酸リチウム、アルミナまたはジルコニアを100g、これに各々炭酸リチウム35g、炭酸カリウム35gを加え、混合、調湿、顆粒、成形及び乾燥の作業手順は実施例1の方法に準じて行い、加熱処理は80℃/hrの速度で550℃まで昇温し、1時間保持した。本実施例では脱気は行わず、加熱中間温度での保持を省いた焼結法であるが、アルミン酸リチウム、

後、熱風循環式恒温槽を用い60℃で5時間以上乾燥した。この後、チャンバー内に電解質体を入れ密封して、チャンバー内に通ずる排気管に脱気ポンプを接続した。次に電気炉を室温から650℃まで200℃/hrの速度で昇温、1時間保持した。降温は電気炉の電源を開放し、自然冷却させた。この間、脱気ポンプはチャンバー内の温度が300℃以下になるまで作動させた。チャンバー内の温度が100℃以下になつてから加熱焼結された電解質体を外に取り出す。

#### 比較例

実施例1の作業手順に準じた脱気を実施しない方法では、アルカリ炭酸塩が溶けて、電解質体の表面を覆い、ふくれ、かつうねりが生じた。これを平面研磨したところ、内部は最大直径7～8mm程度の空洞が点在し、電解質体としては使用できない状態であつた。

#### 実施例2

平均粒径が5μm以下のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )100g、炭酸リチウム50g、炭酸カリウム

アルミナ及びジルコニアのいずれを主剤として用いた場合も、良質の電解質体を得ることができた。

以上、実施例で述べた製法によると、従来、成形後の乾燥のとき、そり、クラックが多く認められたのが全く認められなくなつた。また焼結法は脱気焼成、アルカリ炭酸塩が軟化する付近の温度で一度保持する、いわゆる二段焼成、あるいは、適切な乾燥法により、80℃/hr以下の低速昇温による焼成のいずれの方法によつても、得られた電解質体は、空洞がなく、表面は平滑で、かつそりやクラックが全くない電解質の保持能力の優れた機械的強度の大きい電解質体を得ることができる。

代理人 弁理士 高橋明夫



第1頁の続き

⑦発 明 者 中島史登

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

PAT-NO: JP357080675A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57080675 A

TITLE: PRODUCTION OF ELECTROLYTE PLATE FOR  
FUSED CARBONATE TYPE  
FUEL CELL

PUBN-DATE: May 20, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKABE, SHIGERU

TAKEUCHI, MASAHIRO

OKADA, HIDEO

TAMURA, KOKI

MATSUDA, SHINPEI

HIDA, HIROSHI

NAKAJIMA, FUMITO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

N/A

APPL-NO: JP55156498

APPL-DATE: November 6, 1980

INT-CL (IPC): H01M008/14, H01M008/02

US-CL-CURRENT: 429/33

## ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain an electrolyte with excellent supporting capacity for the electrolyte and large mechanical strength, by adding an alkali fused carbonate into a finely pulverized refractory substance, mixing, humidity-controlling, granulating into pellets, then by compression-molding, heating and sintering under the reduced pressure.

**CONSTITUTION:** Alkali fused carbonate such as lithium carbonate, potassium carbonate or the like is added into a finely pulverized refractory substance such as lithium aluminate, alumina or zirconia or the like to make a mixture, which is mixed using a grinding machine, then added with water and all is mixed. This humidity-controlled powder is put into a metallic mold, then compressed, and the compressed molded body is pulled down to size in the dimension of 20~50 mesh. This sized powder is put into a metallic mold, compressed to form a molded body, which is then dried using a thermostat. Next, this molded body is introduced into a chamber of an electric furnace and an exhaust pump is connected to an exhaust pipe to the chamber; the inside of the chamber is exhausted, on the other hand, the electric furnace is heated at the rate of 200°C/hr and the molded body is heat-treated at 500~700°C.

**COPYRIGHT:** (C)1982,JPO&Japio